

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57—23662

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 5/00  
3/81

識別記号

庁内整理番号  
6779—4 J  
6779—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月6日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ しみ及び汚れに対して材料を保護する材料及び方法

⑮ 特 願 昭56—84888

⑯ 出 願 昭56(1981)6月2日

優先権主張 ⑰ 1980年6月3日 ⑱ フランス  
(FR) ⑲ 8012259

⑳ 発 明 者 シヤルル・ドウルスクルス  
フランス国アブルモン・リュ・

ドウ・サン・マクシミン10 “ラ  
・マルブロー”

㉑ 出 願 人 プクツク・プロデュイ・シミク  
・ユジヌ・クールマン  
フランス国クルベボワ・プラス  
・ド・イリ5エ6トウル・マン  
ハツタン・ラ・デフェンス2

㉒ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

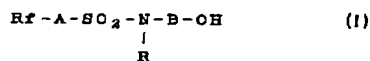
明 細 書

1. 発明の名称

しみ及び汚れに対して材料を保護する材料及び方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) フッ素化スルホンアミド—アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び場合により非フッ素化単量体を基礎とする少くとも1種のフッ素化樹脂 0.1 ないし 1 重量% (前記フッ素化スルホンアミド—アルコールは一般式:



(式中、R<sub>1</sub> はパーフルオロアルキル基を表わし、A は直接結合またはアルキレン架橋を表わし、B はアルキレン架橋を表わし、R は水素原子か、またはアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはアリール基かを表わす)を有する)。

(B) メラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂と、熱可塑性樹脂と、ワックスとから選択される少くとも1種の補助剤 0.4 重量%ないし 10 重量%。

お よ び

(C) 少くとも1種の有機溶剤 89 重量%ないし 99.5 重量%

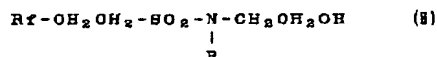
を含む、しみ及び汚れによる汚染に対する材料保護のための液体組成物。

(2) フッ素樹脂(A)が、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体の存在下において、フッ素化アルコール(I)のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの1種またはそれ以上(場合により他の非フッ素化の少割合を伴つて)を重合することから得られる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。

(3) フッ素樹脂(A)が、フッ素化アルコール(I)のアクリレートエステルもしくはメタクリレートエステルを基礎とする単独重合体または共重合体の存在下に、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの1種またはそれ以上(場合により少割合の他の非フッ素化単量体を伴つて)を重合することから得られる特許請求の範

項第(1)項記載の組成物。

(4) フッ素化アルコールが一般式：



(式中、Rfは炭素原子1個から20個までを有する直鎖または枝分れ鎖のパーフルオロアルキル基を表わし、Rは水素原子か、炭素原子1個から10個までを有するアルキル基か、炭素原子5個から12個までを有するシクロアルキル基か、炭素原子2個から4個までを有するヒドロキシアルキル基か、または場合により炭素原子1個から6個までを有するアルキル基により置換したアリール基かを表わす)に相当する特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項の一つに記載の組成物。

(5) 非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートのアルキル基が炭素原子1個から20個までを有する特許請求の範囲第(2)項ないし第(4)項の一つに記載の組成物。

(6) 補助剤(9)がヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテルである特許請求の範囲第(1)項な

いし第(6)項の一つに記載の組成物。

(7) ポリビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、アルキド-ウレタン樹脂及びフェノール樹脂より選択される熱可塑性樹脂を含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(6)項の一つに記載の組成物。

(8) パラフィン、パラフィン油及びステアリンより選択されるワックスを含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(7)項の一つに記載の組成物。

(9) 有機媒体に混和性または分散性の有機触媒を更に含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(8)項の一つに記載の組成物。

(10) 溶剤(類)が塩素化溶剤、塩フッ素化溶剤、ケトン、エステル及び脂肪族または芳香族の炭化水素より選択される特許請求の範囲第(1)項ないし第(9)項の一つに記載の組成物。

(11) 抗隠花植物剤または殺菌剤の少なくとも1種を更に含有する特許請求の範囲第(1)項ないし第(10)項の一つに記載の組成物。

(12) 特許請求の範囲第(1)項ないし第(11)項の一つに

## 3

記載の組成物を、保護すべき表面1m<sup>2</sup>当り該組成物100ml/m<sup>2</sup>ないし500ml/m<sup>2</sup>、好ましくは120ml/m<sup>2</sup>ないし350ml/m<sup>2</sup>の割合において材料に塗布することを特徴とする、汚染及びしみまたは汚れに対して材料を保護する方法。

## 3.発明の詳細な説明

本発明は諸材料、特にセメント、れんが、コンクリート、または天然石もしくは人造石より成る壁、軒先、記念建造物または彫刻品や、屋根の被覆に使用される材料や、木材、プラスチックまたは金属表面より成る構造物など、それらをいため、あるいは損傷することのあるしみ、よごれ、または汚染に対する保護に関する。

前記材料の汚れは自然作用(しみ、よごれ、偶発的な植物性やけもの発生を伴った大気中の塵埃、石油を起源とする油性のはん点と混ざった、または混ざっていない泥のはん点、鳥の糞またはその他の排泄物)、または人為作用(例えば無許可のビラ貼り、彫り込み、液体ペイントの噴射または吹付け)から生ずることがある。

## 4

フッ素化アルコールのアクリレートまたはメタクリレートをベースとするフッ素化樹脂が極性または非極性の液体の接着性をかなり変えることが知られている。

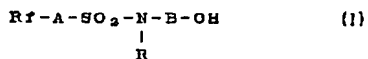
もし、それらフッ素化樹脂を有機溶液として上記の材料に塗布して、しみやよごれによる自然または人為的の汚染に対してそれら材料をある程度保護しようとするならば、これは不十分である。熱硬化性または熱可塑性の樹脂及びワックスに対する応用においても同様である。

したがって本発明は、上記材料に応用して、それら材料の最初の外観を変えないことなく、しみまたは汚れに対して完全に保護し、または少なくともそれらの原状回復中における時間損失をかなりに減少させることにより、それらの清掃を大いに容易とする生成物に関する。

本発明によれば、

(A) フッ素化スルホンアミド-アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び場合により非フッ素化単量体を基礎とする少くと

も1種のフッ素化樹脂0.1重量%ないし1重量%  
〔上記フッ素化スルホンアミド-アルコールは一般式:



(式中、Rfはパーフルオロアルキル基を表わし、Aは直接結合またはアルキレン架橋を表わし、Bはアルキレン架橋を表わし、Rは水素原子、またはアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはアリーの各基を表わす)を有する]、

(ii)メラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂、熱可塑性樹脂及びワックスから選択される少くとも1種の補助剤0.4重量%ないし10重量%、および

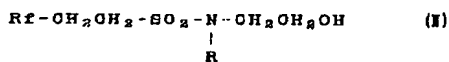
(iii)少くとも1種の有機溶剤89重量%から99.5重量%までと;

を含有する液体組成物を、該保護されるべき材料に塗布することにより上記の結果を得ることができる。

前記式(I)において、パーフルオロアルキル基は

7

のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを基礎とする単独重合体または共重合体の存在下において、非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートの1種またはそれ以上(場合により他の非フッ素化単量体の少量割合20%までを伴う)を重合することから得られるものであることが好ましい。1971年10月8日付のフランス特許第2,155,133号明細書及び1975年7月31日付のフランス特許第2,319,668号明細書に記載の、これら樹脂の中で特に興味のあるものとして示されたものは、一方においてアルキル基中に炭素原子1個から20個までを有する非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートを、他方において一般式:



(式中、Rf及びRは上記と同じ意味を有する)を有するフッ素化アルコールの1種またはそれ以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エス

テルまたは枝分れ鎖であり、かつ炭素原子1個から20個まで(好ましくは4個から16個まで)であることができ; Aによつて表わされるアルキレン架橋は好ましくは炭素原子2個または4個、Bによつて表わされるアルキレン架橋は炭素原子2個から4個までを有し; 該アルキル基は好ましくは炭素原子1個から10個まで、該シクロアルキル基は炭素原子5個から12個まで、該ヒドロキシアルキル基は炭素原子2個から4個までを有し; 該アリー基(例えばフェニル基)は炭素原子1個から6個までを有するアルキル基により置換されることができ。

使用されるフッ素化樹脂(A)は、非フッ素化アルキルアクリレートもしくは非フッ素化アルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体の存在下において、フッ素化アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの1種またはそれ以上(場合によつては他の非フッ素化単量体の少量割合、20%までを伴う)を重合することから得られるものか、またはフッ素化アルコール

8

テルを使用することにより得られるものである。

これらのフッ素化樹脂は一般的に不活性有機溶剤における溶液の形態で得られる。これらの溶液は、本発明の組成物を得るために、必要量の補助剤(ii)及び場合により有機溶剤(iii)を該組成物に添加するのに十分であるように使用することができる。該場合により添加する有機溶剤は該フッ素樹脂の溶液における有機溶剤と同一であるか、または異なることができる。

更に詳しくはメラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂としてヘキサメチロールメラミンのメチルエーテルまたはブチルエーテルを、好ましくはヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテルを挙げることができる。本発明の組成物の中で特に重要な組成物として示すべきものはアミノプラスチック樹脂を5~10%含有するものである。この割合は処置すべき材料の多孔度が高くなるにつれて大きくなる。これらの樹脂の重合を促進するため、本発明の組成物は有機媒質、好ましくは乳液に混和または分散し得る触媒を、使用するアミ

9

10

ノプラスチック樹脂の重量に対して2～10%の割合で含有することができる。

該熱可塑性樹脂及びワックスは0.4～5%の割合で使用することが好ましいが、これらは単独で使用することができ、あるいは好都合には、高多孔度を有する材料の処理のためのアミノプラスチック樹脂と混合して使用することができる。

該熱可塑性樹脂は、ポリビニル樹脂、特にポリビニルクロリドを基礎とするもの；エポキシ樹脂、特にビスフェノールとエピクロロヒドリンとから誘導されるもの；改質または非改質のポリエステル樹脂；ステレン樹脂またはその他のアルキッド共重合体；ポリメチルステレン及びアクリロニトリル-ステレン共重合体；アクリル樹脂（ポリアクリレートまたはポリメタクリレート、特にメチル、エチル、ブチルまたはシクロヘキシルポリメタクリレート）；アルキッド-ウレタン樹脂；ならびに有機溶剤に混合または分散し得るフェノール樹脂であることができる。網状化し得る熱可塑性樹脂、例えばエポキシ樹脂またはアクリル樹脂を使用す

11

「質細料」の形態で使用することができる。

本発明の組成物に使用する有機溶剤（類）の選択は多数の因子、特に保護すべき材料の種類（平滑か、多孔性か）、その塗布時における状態（乾燥状態か、湿潤状態か）、表面の外観及び所望の滲透性ならびに塗布方法及び所望の乾燥速度による。トリクロロエチレン、ペルクロロエチレン、とりわけて1,1,1-トリクロロエタンのような塩素化溶剤をその低毒性の故に、トリクロロモノフルオロメタン、ジフルオロオクタクロロエタン、トリフルオロトリクロロエタン（好ましくは1,2,2-トリフルオロ-1,1,2-トリクロロエタン）のようなクロロフルオロ溶剤をそれらの大きな蒸発速度と極めて低い毒性の故に使用することができる。ある種の材料（堅木、プラスチック、取る額の石材）に対する本発明の組成物の滲透性を増加させることが所望される場合にはケトン類、特に第三の溶剤としての役目をも果たメチルエチルケトンか、またはエチルアセテート、ブチルアセテートもしくはアシルアセテートのよ

13

る場合には、本発明の組成物は、乾燥中における網状化を促進するために慣用される触媒をも、場合により恐らく含有することができる。

該ワックスの中で特に挙げることのできるものはパラフィン、パラフィン油及びステアリンである。本発明の組成物が高気孔率を有する材料（コンクリート、天然石または再製石、焼成粘土）の保護を意図する場合には、これら生成物の少くとも1種が好都合に使用される。またその反対に、本発明の組成物がペンキ塗装または熱ペンキ塗装した金属表面の保護を予定している場合には上記生成物の使用は、場合によつて回避すべきである。なぜならそれらにより腐食現象をもたすことがあるからである。該パラフィンは、例えばパラフィンと、アルミニウムイソプロピレート上に凝縮したステアリアルアルコールホスフェートとの混合物（1965年1月12日のフランス特許第1,447,178号明細書）またはメチルシクロヘキサノールの存在下におけるパラフィンと、アルミニウムステアレートとの混合物のような「体

12

うなエステル類かを好都合に使用することができる。例えば吹付け塗装の場合における、それらの溶剤の低い蒸発速度、または第三の溶剤の役目のいずれかに対してそれらの溶剤が提供する利点のために精油、ホワイトスピリット（ミネラルスピリット）、トルエン、ベンゼン及びキシレンのよる脂肪族または芳香族の炭化水素をも、好ましくは使用する溶剤の合計容量の5%から50%まで、またはそれ以上でさえもある割合で使用することができる。

材料の、菌類に対する保護、または殺菌剂的保護を増進させることが所望される場合には、本発明の組成物に抗腫花植物剤または殺菌剤を不都合なく組み入れることができる。

本発明の組成物は、プラシ、ペイント用はけ、ペイントローラーにより、または吹付け装置により1層またはそれ以上の連続層を以つて、被保護材料上に沈着させることができる。外気中における乾燥速度は主として使用する溶剤（類）の蒸発速度による。十分な保護を行うためには、保護すべ

14

き表面  $1 \text{ m}^2$  当り本発明の組成物  $100 \text{ ml}$  から  $500 \text{ ml}$  ( $1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ m}^3$ ) まで、好ましくはフッ素化樹脂(A)  $0.5 \text{ g/m}^2$  から  $3 \text{ g/m}^2$  までの間、及び補助剤(B)  $0.5 \text{ g/m}^2$  から  $30 \text{ g/m}^2$  までが沈着するように本発明の組成物  $120 \text{ ml/m}^2$  から  $350 \text{ ml/m}^2$  までを使用すれば概して十分である。

表面におけるこの少量の沈着により、被処理材料の良好な呼吸作用(吸脱着現象)、天然または人工のしみ、もしくは汚れについての最小の付着性(粘着効果の不在)及び良好な付着防止効果の時間的永続性が得られる。本発明の組成物のもう一つの利点は、着色効果がないためそれらを被保護材料の一部(例えば壁の下部)にのみ塗布した場合に処理部分と非処理部分との間の区別がつかないということである。

下記の実施例により本発明を説明するが、それらはなんら本発明を限定するものではない。該実施例に示される部及び100分率は特に断りがない限り重量による。

## 15

1, 1, 1-トリクロロエタン176部により希釈後に、1, 1, 1-トリクロロエタン中におけるフッ素化樹脂の約10.5%溶液が得られた(以後「溶液  $\text{RP}_1$ 」という)。

## (b) 本発明の組成物

ミキサーに下記成分:

1, 1, 1-トリクロロエタン	130部
乳酸 ( $d = 1.21$ )	1部
ヘキサメチロールメラミンのヘキサメテル	
エーテル(活性物質 $99 \pm 1\%$ )	12部
溶液 $\text{RP}_1$	4部

を、周囲温度、または好ましくは  $35 \sim 40^\circ\text{C}$  のいずれかの温度において、温和にかきまぜながら順次に導入した。

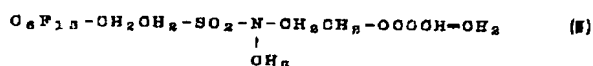
これらの成分を十分に希釈した後、粘度約1.4の透明な均質液体状の本発明の組成物を得た。これはフッ素化樹脂約0.3%、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメテルエーテル8.1%、1, 1, 1-トリクロロエタン90.9%及び乳酸0.7%を含有した。

## 実施例1

## (a) フッ素化樹脂の製造

1, 1, 1-トリクロロエタン76部と、ステアarylメタクリレート18部と、ヒドロキシエチルメタクリレート2部と、1, 1, 1-トリクロロエタン4部に溶解したラウロイルペルオキシド0.2部とを反応器に導入した。該反応器を窒素雰囲気下に置いた後、 $74^\circ\text{C}$ の温度において、かくはんしながら3時間加熱した。

このようにして生成した非フッ素化アクリル樹脂の溶液中に式:



を有するフッ素化アクリレート80%アセトン溶液20部と、ステアarylメタクリレート4部と1, 1, 1-トリクロロエタン76部とより成る混合物を導入し、次いで1, 1, 1-トリクロロエタン4部中におけるラウロイルペルオキシド0.2部の溶液を導入し、全体を $74^\circ\text{C}$ の温度において、かくはんしながら4時間、加熱した。

## 16

この組成物は、れんが、石材及びコンクリートのような材料上に  $250 \text{ ml/m}^2$  から  $300 \text{ ml/m}^2$  までの割合でブラシ、ペイントはけ、または吹付けにより塗布することができる。乾燥及び重合は大気中で行うことができる。

もし同一割合の活性物質を使用し、溶液  $\text{RP}_1$  をフランス特許第2,319,668号明細書の実施例1~11に記載の組成物の1種か、またはフランス特許第2,155,133号明細書の実施例1~5に記載の生成物の1種の溶液かにより置き換えれば類似の組成物が得られる。

## 実施例2

下記の組成を有する2種の混合物をそれぞれ製造した。

## 混合物A

1, 1, 1-トリクロロエタン	130部
ヘキサメチロールメラミンのヘキサメテル	
エーテル(活性物質 $99 \pm 1\%$ として)	12部

## 混合物B

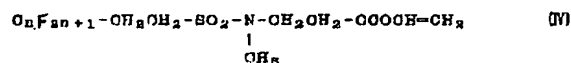
乳酸 ( $d = 1.21$ )	1部
-------------------	----

溶液 RF<sub>1</sub>

これらの混合物はその使用前に数日間保存することができた。使用時に該混合物Bをかき混ぜながら該混合物Aに導入して本発明の組成物が得られた。これを前記実施例のようにして散布した。

### 实施例 3

操作は前記実施例 1 または 2 のとおりであつた。  
ただし、式(II)の単量体を式：



(式中  $n$  は、平均の、かつそれぞれの重量の比  
1 : 50 : 31 : 10 : 3 : 1 : 1 における 4、  
6、8、10、12、14 及び 16 に等しい) を  
有するフッ素化単接体の混合物に置き換えて同一  
方法で製造した溶液の同容量を以つて溶液 RF<sub>1</sub> に  
置き換えた。

このようにして得られた本発明の組成物は前記実施例 1 の組成物と同様な性質を有し、同様な方法で塗布することができた。

### 实施例 4

19

溶液  $\text{RF}_3$

これらの成分を十分に希釈後に、本発明により組成物を得た。この組成物は透明な均質液体の形態であり、フッ素化樹脂約0.4%、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル6.2%、1,1,1-トリクロロエタン82.5%及びポリトキシピリット10.2%を含有した。

この組成物は御々の材料、特にコルク及び木材  
集積材に対し250~300  $\text{kg}/\text{m}^2$ の割合で塗  
布することができた。

### 實施例 6

下肥の成分をミキサー中に順次に導入した。

ペルクロロエチレン 170部

活性物質 40 多におけるポリスチレンの

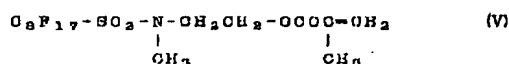
ポリクロロエチレン溶液 2部

溶液 RF<sub>1</sub> 7 部

十分に希釈後に、本発明により組成物を得た。この組成物は保存に対して安定な液体の形態であり、フッ素化樹脂約0.4%、ポリスチレン0.45%、パークロロエチレン95.65%及び1,1,1-

4 部

操作は前記実施例 1 のとおりであつた。しかし使用したフツ素化樹脂は下記式(V)のフツ素化単量体(57~60%)と、オクタデシルメタクリレート(27%)と、ヘキサデシルメタクリレート(8.5%)と、 $C_{14}$ 、 $C_{16}$ 及び $C_{20}$ の非フツ素化アルコールの、他のメタクリレート(3~6%)とを主成分とする非重合体であつた。



### 实施例 5

下記の成分を、35～40℃の温度において、おだやかにかくはんしながらミキサーに順次に入れた。

1, 1, 1-トリクロロエタン	115部
ホワイトスピリット（芳香族化合物5%未満）	15部
エタノール70%、エチレングリコール15%及び塩酸（ $\alpha = 1.18$ ）15%を含む有する触媒	1部
ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル（活性物濃99±1%）	9部

20

トリクロロエタン 3.5% を含有した。

この組成物は主として天然石または再製石を基礎とする要素（平鉢、装飾用植木鉢、彫像）の保護を目的とするものであり、これらの要素に対し、所望される保護の程度により150～300 ml/m<sup>2</sup>の割合で1層または2層に、ブラシによつて塗布することができた。

このようにして保護された要素は、水分吸収性が低いので酷寒の気候において良好な成績を有し、自然の汚れは、それら要素上に容易には外皮を形成するに至らず、しかも冷水を使用する簡単なブラシがけにより除去することができる。組成物中におけるポリスチレンの存在により、表面仕上げ面に對し、より良好な付着性と優れた安定性とが与えられる。

### 实施例 7

下記の成分を周囲温度において、かき混ぜながらミキサー中に順次に導入した。

1, 1, 1-トリクロロエタン	90部
ペンゼンまたはトルエン	50部

ビニルポリクロリド35%のシクロヘキサノン溶液 5部  
溶液 RP<sub>1</sub> 10部

十分に希釈後に本発明の組成物が得られた。この組成物はフッ素化樹脂約0.7%、ビニルポリクロリド1.1%、1,1,1-トリクロロエタン63.8%、ベンゼン32.3%及びシクロヘキサノン2.1%を含有し、特に風雨にさらされる多孔性物質の保護、例えば屋根すなわち屋脊瓦スレート、屋根板、粘土タイルのコーティングに使用する目的を有する。塗布はローラー塗装または吹付け塗装により250~300 ml/m<sup>2</sup>の割合で行う。

該フッ素化樹脂の単独塗布に関して、はつ水効果の強化と低渗透性とが認められ、それにより表面保護が増大し、大気中の塵埃の拾い上げが減少し、北方に向いた露出面上においてさえも植物性のこけ類の発生が非常に減少することが認められた。

#### 実施例 8

下記の成分により前記各実施例の操作を行った。  
メチルエチルケトン 15部

#### 23

溶液 RP<sub>1</sub> 5部

このようにして得られた本発明の組成物はフッ素化樹脂約0.6%、アルキド樹脂4.1%、ホワイトスピリット90.3%及び1,1,1-トリクロロエタン5%を含有した。この組成物を被保護材料に120~200 ml/m<sup>2</sup>の割合で塗布した。

#### 実施例 10

おだやかに、かき混ぜながら下記の成分を順次に混合した。

キシレン 90部

質量60/40のポリエステル/ステレンと

50/50のキシレン及びエチルアセテートの

混合物とより製造する不飽和ポリエステル

樹脂の33%溶液 8部

溶液 RP<sub>1</sub> 5部

フッ素化樹脂約0.5%、ポリエステル2.5%、キシレン90%、エチルアセテート2.6%及び1,1,1-トリクロロエタン4.4%を含有する本発明の組成物が得られた。

#### 実施例 11

メチルポリメタクリレート50%のメチル

エチルケトン溶液 10部

1,1,1-トリクロロエタン 120部

ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチル

エーテル(活性物質99±1%) 10部

溶液 RP<sub>1</sub> 15部

このようにして本発明の組成物が得られた。この組成物はフッ素化樹脂約0.9%、メチルポリメタクリレート2.9%、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル5.9%、メチルエチルケトン11.8%及び1,1,1-トリクロロエタン78.5%を含有し、均質液体の状態で存在した。この組成物を被保護材料に170~250 ml/m<sup>2</sup>の割合で塗布した。

#### 実施例 9

下記の成分により前記各実施例に記載の操作を行った。

ホワイトスピリット(芳香族化合物5%未満) 80部

アルキド樹脂75%のホワイトスピリット

溶液(トール油の脂肪酸68%) 5部

#### 24

下記の成分を、適度にかき混ぜながら周囲温度または好ましくは35~40℃の温度において順次に混合した。

1,1,1-トリクロロエタン 120部

未精製パラフィン(融点:35℃) 8部

ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチル

エーテル(活性物質99±1%) 10部

溶液 RP<sub>1</sub> 4部

トリクロロモノフルオロメタン 40部

フッ素化樹脂約0.2%、パラフィン4.4%、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル5.5%、1,1,1-トリクロロエタン67.9%及びトリクロロモノフルオロメタン22%を含有し、均質な液状の本発明の組成物を得た。この組成物をコンクリート、石材及びびれんがの保護のために200~300 ml/m<sup>2</sup>の割合で塗布した。

#### 実施例 12

前記実施例1,2及び11に記載の本発明の組成物(順に、組成物1,2または11として示す)を強化コンクリート製の板またはスラブより成る

壁に塗布し、下記の表（ $\rho$ は部を要せず）に示される成分から本発明の組成物と同一方法により製造され、しかし本発明とは一致しない組成物 A、B、C 及び D と比較した。

成 分	組成物 A	組成物 B	組成物 C	組成物 D
1,1,1-トリクロロエタン	130p.	130p.	120p.	120p.
未精製パラフィン (mp: 35°C)	-	-	8p.	-
溶液 RP <sub>1</sub>	4p.	-	-	4p.
乳酸 ( $d = 1.21$ )	-	1p.	-	-
ヘキサメチロールメラミンのヘキサ メチルエーテル (99±1%)	-	12p.	10p.	-
トリクロロモノフルオロメタン	-	-	40p.	40p.

組成物 1、2、11、A、B、C 及び D を、ペイントローラーにより、第 1 層は  $175 \text{ ml/m}^2$ 、第 2 層は  $125 \text{ ml/m}^2$  の割合で、3 時間の中間乾燥時間をおいて、2 層に塗布した。第 2 層の塗布後に大気中において 24 時間乾燥させ、次いで無許可のビラ貼りに対する処理能率及びコンクリ

## 27

面の再湿潤を行い、15 分間放置し、次いで試験的に引き剥がしにより評価した。矩形 ( $1 \text{ m} \times 0.6 \text{ m}$ ) のポスターの除去の容易さを次のように番号づけした。

1. 非常に容易な引き剥がし (ポスターの完全除去に対し 20 秒未満)。
2. 容易な引き剥がし (20 ~ 40 秒)。
3. 中程度に容易な引き剥がし (3 ~ 6 分)。
4. 困難な引き剥がし (6 ~ 15 分)。
5. 非常に困難な引き剥がし (15 ~ 30 分)。
6. 完全な引き剥がしは実質上不可能 (ポスターの厚さが裂ける)。

得られた結果を下表にまとめる。

## 29

特開昭 57-23662 (8)

ートの保護についての試験に供した。

この目的のために、一般的に広告用ポスターの貼布に使用されるメチルセルロースとカルボキシメチルセルロースを主剤とする接着剤により、該処理される壁の異つた部分、のり付けした。3 種の市販接着剤を別々に試験した。

接着剤 レミー (REMY) の 70 g/l 水溶液。

接着剤 クエリド (QUELYD) の 70 g/l 水溶液。

マキシ (Maxi) 接着剤 GP の 50 g/l 水溶液。

広告ビラ貼り人による通常の方法にしたがつて操作した。すなわち、接着剤をしみ込ませたブラシによりコンクリート支持体を正規にのり付けし、次いでビラまたはポスターを固定させ、最後に接着剤をしみ込ませたブラシにより該ポスターの全表面をブラシがけした。

24 時間乾燥後におけるポスターの除去の容易さを、一方において乾燥時の除去試験 (乾燥ポスターの試験的な引き剥がし)、他方において湿潤状態における除去試験 (散水によりポスターの裏

## 28

組 成 物	レミー接着剤		クエリド接着剤		マキシ接着剤 GP	
	引き剥がし		引き剥がし		引き剥がし	
	乾燥	湿潤	乾燥	湿潤	乾燥	湿潤
なし (非処理壁)	5	3	5	3	6	2~3
A	2~3	3	2~3	3	3	3~4
B	5	4~5	5	4~5	5	5
C	2	2~3	3	2~3	4	4~5
D	2~3	3	2	2~3	2~3	3~4
1	1	1	1	1	1~2	1~2
2	1	1~2	1	1~2	1~2	1~2
11	1	1	1	1	1~2	1~2

これらの結果は本発明の組成物が、別個に採用され、かつ特許請求された組成物の構成要素に対応する、該組成物 A、B、C 及び D の効果に優る優れた反接着効果を該基体に与えることを示す。  
実施例 13

上記において定義した組成物 1、2、11、A、B、C 及び D を、アルミニウム粉末をベースとす



るペイントでコーティングした金属板から成る金属板に塗布した。該組成物の塗布は、大気中における中間乾燥を行つて2層に吹き付け、被保護表面  $1 \text{ m}^2$  当り合計  $250 \text{ ml}$  の組成物を沈着させることにより行つた。

引き剥がし試験は前記実施例12のようにして、同一の剥離剤を使用し、大気中における24時間の乾燥後に行つた。

下表は、ポスターの引き剥がしの容易さに関する観察結果をまとめて示すものである。

組成物	レミー接着剤		シェード剥離剤		マキシ剥離剤OP	
	引き剥がし		引き剥がし		引き剥がし	
	乾燥	湿潤	乾燥	湿潤	乾燥	湿潤
なし (非処理壁)	6	5	6	5	6	6
A	2~3	3	2~3	3	3	3
B	5	4	5~6	4~5	6	6
C	3	2~3	3	3	3~4	4
D	3	3	2~3	3	3	3
1	1	1	1	1	2	2
2	1	1	1	1	2	2
11	1	1	1	1	2	2

最良の成績は、本発明の1、2及11の組成物によつて得られた。

#### 実施例14

小屋の壁の、十分に露出した東側部分であつて、平滑なモルタルで上塗りし、かつアクリル誘導体のエマルジョンを基剤とするペイントで1年以上被覆した前記部分に、組成物11をペイントロー

31

ラーにより、大気中における中間乾燥を行つて、各層が  $150 \text{ ml} / \text{m}^2$  において沈着するようにして、連続する2層に塗布した。

同じ壁の他の2つの部分に組成物C及びDを同様な方法で塗布した。

本発明の組成物11が、屋根のCornice（軒じやばら）の下に巣をつくつてゐるつばめの糞により常に汚されているこの壁に対し、優れた保護を与えることがわかつた。すなわち汚れを除去するためには水の噴射による1回の散布で十分であつた。しかるに組成物C及びDに関しては壁を適当な状態に回復させるためには精力的なプランがけを要した。

代理人 浅 村 皓  
外 4 名

32

33

昭 62.10.24 発行

手 続 補 正 書

昭和 62 年 7 月 28 日

特許庁長官殿

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 84888 号(特開 昭 57-23662 号, 昭和 57 年 2 月 6 日 発行 公開特許公報 57-237 号掲載)については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C09D 5/00 3/81		7224-4] 7224-4]

1. 事件の表示

昭和 56 年特許願第 84888 号

2. 発明の名称

しみ及び汚れに対して材料を保護する材料及び方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 プラック プロデュイ レミタ  
(名 称) ユジューヌ クールマン

4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号  
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)  
氏 名 (6669) 浅 村 皓

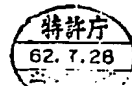
5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄



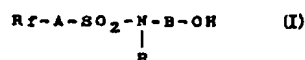
8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に出版審査請求書を提出しております。

方式 34  
審査

2. 特許請求の範囲

(1) (A) フッ素化スルホンアミド-アルコールのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル及び場合により非フッ素化単量体を基礎とする少くとも 1 種のフッ素化樹脂 0.1 ~ 1 重量% [前記フッ素化スルホンアミド-アルコールは一般式:



(式中、Rf はパーフルオロアルキル基を表わし、A は直接結合またはアルキレン架橋を表わし、B はアルキレン架橋を表わし、R は水素原子か、またはアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはアリール基かを表わす)を有する]、

(B) メラミンを基礎とするアミノプラスチック樹脂と、熱可塑性樹脂と、ワックスとから選択される少くとも 1 種の補助剤 0.4 重量% ~ 10 重量%、および

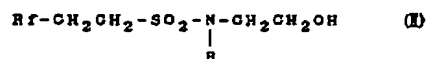
(C) 少くとも 1 種の有機溶媒 89 重量% ~ 99.5 重量%を含む、しみ及び汚れによる汚染に対する材料保護のための液体組成物。

膜のための液体組成物。

(2) フッ素樹脂 (A) が、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの単独重合体または共重合体の存在下において、フッ素化アルコール (I) のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルの 1 種またはそれ以上 (場合により他の非フッ素化単量体の少割合を伴つて) を重合することから得られる特許請求の範囲第 (1) 項記載の組成物。

(3) フッ素化樹脂 (A) が、フッ素化アルコール (I) のアクリレートエステルもしくはメタクリレートエステルを基礎とする単独重合体または共重合体の存在下に、非フッ素化アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの 1 種またはそれ以上 (場合により少割合の他の非フッ素化単量体を伴つて) を重合することから得られる特許請求の範囲第 (1) 項記載の組成物。

(4) フッ素化アルコールが一般式:



(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子1個から20個までを有する直鎖または枝分れ鎖のパーフルオロアルキル基を表わし、Rは水素原子か、炭素原子1個から10個までを有するアルキル基か、炭素原子5個から12個までを有するシクロアルキル基か、炭素原子2個から4個までを有するヒドロキシアルキル基か、または場合により炭素原子1個から6個までを有するアルキル基により置換したアリアル基かを表わす)に相当する特許請求の範囲第(1)項～第(3)項のいずれか一つに記載の組成物。

(5) 非フッ素化アルキルアクリレートまたは非フッ素化アルキルメタクリレートのアルキル基が炭素原子1個から20個までを有する特許請求の範囲第(2)項～第(4)項のいずれか一つに記載の組成物。

(6) 補助剤(8)がヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテルである特許請求の範囲第(1)項～第(5)項のいずれか一つに記載の組成物。

(7) ポリビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ステレン樹脂、アクリル樹脂、アルキド-ウレタン樹脂及びフェノール樹脂より選択され

る熱可塑性樹脂を含有する特許請求の範囲第(1)項～第(6)項のいずれか一つに記載の組成物。

(8) パラフィン、パラフィン油及びステアリンより選択されるワックスを含有する特許請求の範囲第(1)項～第(7)項のいずれか一つに記載の組成物。

(9) 有機媒体に混和性または分散性の有機触媒を更に含有する特許請求の範囲第(1)項～第(8)項のいずれか一つに記載の組成物。

(10) 溶剤(類)が塩素化溶剤、塩フッ素化溶剤、ケトン、エステル及び脂肪族または芳香族の炭化水素より選択される特許請求の範囲第(1)項～第(9)項のいずれか一つに記載の組成物。

(11) 抗曇花植物剤または殺菌剤の少くとも1種を更に含有する特許請求の範囲第(1)項～第(10)項のいずれか一つに記載の組成物。

(12) 特許請求の範囲第(1)項～第(11)項のいずれか一つに記載の組成物を、保護すべき表面1㎡当り該組成物100g～500g、好ましくは120g～350gの割合において材料に塗布することを特徴とする、汚染及びしみまたは汚れに対して材

料を保護する方法。